

L1 ANSWER 2 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

AN 1993-010412 [02] WPINDEX

DNC C1993-004677

TI Stabilising di benzylidene-sorbitol(s) useful as polyolefin additives - using sorbic acid or potassium sorbate to prevent benzaldehyde formation during storage and processing.

DC A60 E19

IN KOBAYASHI, T; MATSUNO, H; OBUCHI, S

PA (MITK) MITSUI TOATSU CHEM INC

CYC 10

PI EP 522558 A2 19930113 (199302)\* EN 6 C08K005-15

R: BE DE ES FR GB IT

FI 9203125 A 19930110 (199314) C09K000-00

JP 05202055 A 19930810 (199336) 5 C07D493-04 <--

US 5241080 A 19930831 (199336) 4 C07D319-04

EP 522558 A3 19930929 (199509) C08K005-15

EP 522558 B1 19960911 (199641) EN 8 C08K005-15

R: BE DE ES FR GB IT

DE 69213586 E 19961017 (199647) C08K005-15

ES 2091983 T3 19961116 (199702) C08K005-15

KR 9511741 B1 19951009 (199849) C07D493-04

ADT EP 522558 A2 EP 1992-111710 19920709; FI 9203125 A FI 1992-3125 19920707;

JP 05202055 A JP 1992-181297 19920708; US 5241080 A US 1992-904488

19920625; EP 522558 A3 EP 1992-111710 19920709; EP 522558 B1 EP

1992-111710 19920709; DE 69213586 E DE 1992-613586 19920709; EP

1992-111710 19920709; ES 2091983 T3 EP 1992-111710 19920709; KR 9511741 B1

KR 1992-12236 19920709

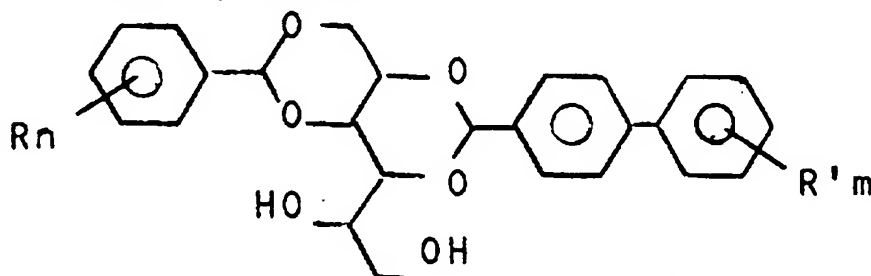
FDT DE 69213586 E Based on EP 522558; ES 2091983 T3 Based on EP 522558

PRAI JP 1991-167917 19910709

REP No-SR.Pub; 3.Jnl.Ref; EP 163758; EP 68773; JP 01126352; JP 62050355; JP 62138545; JP 1126352

IC ICM C07D319-04; C07D493-04; C08K005-15; C09K000-00

ICS C08K005-09; C08L023-02



AB EP 522558 A UPAB: 19931118

Stabilising dibenzylidene sorbitols by incorporating 0.05 - 20 pts. weight sorbic acid and/or potassium sorbate in 100 pts. weight of a cpd. (I). R, R' = H, halogen, 1-8C alkyl, 1-8C alkoxy; n, m = 1, 2, 3.

Also claimed are (1) A stabilised dibenzylidene sorbitol compsn. comprising 100 pts.weight (1) and 0.05 - 20 pts.weight sorbic acid and/or potassium sorbate incorporated therein. (2) A moulded article formed by incorporating in a polyolefin resin the above compsn. and moulding the resulting resin.

USE/ADVANTAGE - Incorporation of sorbic acid and/or potassium sorbate prevents the formation of benzaldehydes during storage and processing of dibenzylidene sorbitols. Thus when the compsn. is used to improve transparency of polyolefin resins for moulded articles, no smell or colour develops.

0/0

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB; GI; DCN

MC CPI: A04-G01B; A08-M; A08-M09C; A09-A02; E06-A02E; E10-C04H

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-202055

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 493/04	1 0 6 B	9164-4C		
C 0 8 K 5/09	K A R	7167-4 J		
5/15	K A W	7167-4 J		
C 0 8 L 23/02	K E T	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 5 頁)

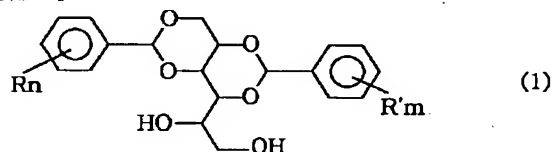
(21)出願番号	特願平4-181297	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成4年(1992)7月8日	(72)発明者	小林 忠 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社総合研究所内
(31)優先権主張番号	特願平3-167917	(72)発明者	松野 博明 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学株式会社内
(32)優先日	平3(1991)7月9日	(72)発明者	大淵 省二 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】 ジベンジリデンソルビトール類の安定化方法およびその組成物

(57)【要約】

【構成】 本発明により下記一般式(1)

【化1】



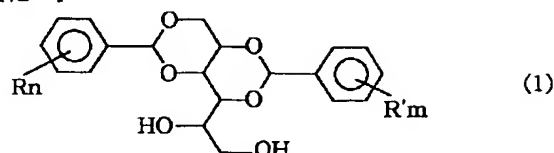
で表されるジベンジリデンソルビトール類100重量部に対し、ソルビン酸および/またはソルビン酸カリウム0.05~20重量部を添加して成るジベンジリデンソルビトール組成物およびジベンジリデンソルビトール類の安定化方法ならびに組成物を添加してなる成形品が提供される。

【効果】 ジベンジリデンソルビトール類の保存安定性が著しく改善された。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

【化1】



【式中、RおよびR'はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基より成る群から選ばれる原子または基を表し、nおよびmは1乃至3の整数を示す。】で表されるジベンジリデンソルビトール類100重量部に対し、ソルビン酸および／またはソルビン酸カリウム0.05～20重量部を添加することを特徴とするジベンジリデンソルビトール類の安定化方法。

【請求項2】 ソルビン酸および／またはソルビン酸カリウムの量が0.2～20重量部である請求項1記載の方法。

【請求項3】 ジベンジリデンソルビトール類とソルビン酸および／またはソルビン酸カリウムの混合が溶媒の存在下に混合され、ついで溶媒が留去される方法である請求項1記載の方法。

【請求項4】 請求項1記載のジベンジリデンソルビトール類100重量部に対し、ソルビン酸および／またはソルビン酸カリウム0.05～20重量部を添加して成るジベンジリデンソルビトール類の安定化組成物。

【請求項5】 請求項1記載のジベンジリデンソルビトール類100重量部に対し、ソルビン酸および／またはソルビン酸カリウム0.05～20重量部を添加して成るジベンジリデンソルビトール組成物をポリオレフィン樹脂に添加、成形してなる成形品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はジベンジリデンソルビトール類の安定化方法およびその組成物に関する。

【0002】さらに詳しくは、経時的なベンズアルデヒド類の増加を抑制したジベンジリデンソルビトール類の安定化方法およびその組成物ならびにそれを添加した成形品に関する。

【0003】

【従来の技術】ジベンジリデンソルビトール類は、ポリオレフィン樹脂、特にポリエチレン、ポリプロピレンまたはそれらを主成分とするコポリマーに対し、少量配合することにより、樹脂の透明性を向上させる効果を有しており、透明性が要求される各種容器等の成形分野の樹脂用添加剤として有用な化合物である。また、種々の有機溶剤に対するゲル化剤としても有用な化合物である。

【0004】しかしながら、ジベンジリデンソルビトール類は比較的安定性に乏しく、保管時あるいは加工時に

ベンズアルデヒド類を遊離して異臭を発し、また成形品にアルデヒド臭や着色を与える場合もあり、用途によっては大きな障害となり、需要の伸びを阻害していた。

【0005】また、実質的に臭気を感知できない程に精製した場合でも、保管中における温度、水分などの作用によりジベンジリデンソルビトール類の分解が起こり、臭気の原因となっていた。

【0006】従来、前記した問題解決の為に以下の方法が検討され開示されている。

【0007】特開昭53-5165号公報あるいは特開昭57-185287号公報には、ジベンジリデンソルビトール類を低級脂肪族アルコールあるいは低級脂肪族ケトンと熱的混合する方法、特開昭60-32791号公報あるいは特開昭60-42385号公報には、ヒドロキシルアミンあるいはフェニルヒドラジン類で処理する方法が記載されている。しかしながら、これらの方法はどれも不純物として含まれるベンズアルデヒド類を除去する方法であり、保管時の分解に対する安定性を改良するものではない。

【0008】特開昭62-5289号公報には、ソルビトール誘導体に対し非芳香族有機アミンを添加して成る熱安定性の改良されたソルビトール誘導体組成物が開示されている。しかしながら、これらの組成物を樹脂用添加剤として用い食品容器などに利用する分野ではアミン類による安定性が懸念される。

【0009】特開昭57-21440号公報及び特開平1-126352号公報には、ジベンジリデンソルビトールあるいはジ置換ベンジリデンソルビトール誘導体の固体粉末表面をベヘン酸等の飽和高級脂肪酸で被覆した組成物が開示されている。この場合、単に添加しただけでは効果は少なく、界面活性剤などを用いて表面を被覆する必要があることが記載されている。したがって、製造工程上も複雑になり、また、ジベンジリデンソルビトール類95～50重量部に対し、高級脂肪酸5～50重量部といった比較的多量の使用が必要である。

【0010】また、一般的にポリオレフィン樹脂の加工時に、ステアリン酸カルシウムなどのカルボン酸金属塩を樹脂100重量部に対し0.1重量部程度配合する方法が採用されているが、透明性を付与するためにジベンジリデンソルビトール類を添加した場合の成形品の臭気を改善することはできない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、保管中におけるベンズアルデヒド類の増加を著しく抑制し得るジベンジリデンソルビトール類の安定化方法およびその組成物を提供することにある。

【0012】本発明者らは、成形品のアルデヒド臭や着色が、加工に使用する前のジベンジリデンソルビトール類に含有されているベンズアルデヒド類の量と相関性があることを見出し、ジベンジリデンソルビトール類に含

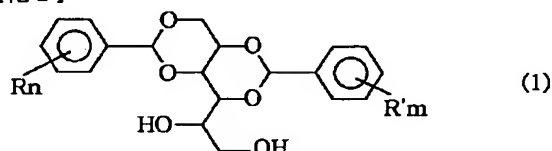
有されるベンズアルデヒドの除去法および保管中の増加阻止法について鋭意検討を重ねた。その結果、ジベンジリデンソルビトール類に特定量のソルビン酸および／またはソルビン酸カリウムを添加することにより、ベンズアルデヒド類の増加を阻止出来ることを確認し、本発明を完成するに至った。

【0013】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の第1の発明は、一般式(1)

【0014】

【化2】



【式中、RおよびR'はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基より成る群から選ばれる原子または基を表し、nおよびmは1乃至3の整数を示す。】で表されるジベンジリデンソルビトール類100重量部に対し、ソルビン酸および／またはソルビン酸カリウム0.05～20重量部を添加することからなるジベンジリデンソルビトール類の安定化方法を提供するものである。また第2の発明は同様にジベンジリデンソルビトール類にソルビン酸および／またはソルビン酸カリウムを添加してなる組成物を提供するものである。

【0015】さらに第3の発明は、ジベンジリデンソルビトール類の安定化組成物をポリオレフィン等の樹脂用添加剤として用い成形品の透明性の付与と共に極めて臭気の少ない製品を提供するものである。

【0016】本発明で用いられる一般式(1)のジベンジリデンソルビトール類としては、1, 3-2, 4-ジベンジリデンソルビトール、1, 3-2, 4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3-2, 4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3-2, 4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトール、1, 3-2, 4-ビス(ジメチルベンジリデン)ソルビトールなどの同種のベンジリデン基を有する化合物；1, 3-ベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-メチルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-p-メチルベンジリデン-2, 4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-メチルベンジリデン-2, 4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソ

ルビトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-p-クロルベンジリデンソルビトールなどの異種のベンジリデン基を有する化合物などが例示される。

【0017】本発明の組成物に使用されるソルビン酸および／またはソルビン酸カリウムは食品用防腐剤としては公知であり、細菌、バクテリアなどの微生物の繁殖を抑制する効果を有し、食品類を腐敗から防止するが、ジベンジリデンソルビトール類の分解を防止する効果は知られておらず、本発明によって初めて確認された効果である。

【0018】本発明の組成物は、ジベンジリデンソルビトール類100重量部に対し、ソルビン酸および／またはソルビン酸カリウム0.05～20重量部、好ましくは0.2～20重量部を添加することにより得られる。0.05重量部より少ない場合には目的とする効果が十分に得られず、20重量部以上ではアルデヒド抑制の効果はあるが、樹脂用添加剤として適用した場合に成形物における添加剤のブリードあるいは成形品の透明性低下を起こし好ましくない。

【0019】ジベンジリデンソルビトール類にソルビン酸および／またはソルビン酸カリウムを添加する方法は、直接両者を混合しても良いが、溶媒としてメタノール、エタノール等のアルコールを使用して混合し、その後溶媒を留去してもよい。また、界面活性剤を使用して水性エマルジョンとなし、ジベンジリデンソルビトール表面を被覆する方法でも良いが、上記の方法で十分な効果が得られる。

【0020】本発明の組成物が添加剤として使用される対象となるポリオレフィン樹脂としては、ポリプロピレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体等を挙げることができる。このような使用における添加剤としての使用量はポリオレフィン樹脂100重量部に対し0.05～1重量部の範囲である。

【0021】本発明の組成物は、従来技術に比較し、保管時の経時変化を著しく抑制することができ、しかも、驚くべきことに、こうして経時変化を抑制しベンズアルデヒド含有量を極端に減じたジベンジリデンソルビトール類を使用して得られる透明性を付与したポリオレフィン樹脂の射出あるいは押出成形による成形品も、極めて臭気の少ない製品となることも分かった。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例により更に詳しく説明する。

【0023】合成例1

ジベンジリデンソルビトールの合成：以下の実施例において使用したジベンジリデンソルビトール類は以下の手順により合成した。

【0024】ソルビトール類1モル量当りベンズアルデヒド2モル当量をベンゼン中においてp-トルエンスル

フォン酸の存在下に強くかきまぜながら加熱し8 H r 還流脱水した。次に、炭酸ナトリウムを水に溶解した水溶液を加えたのち、加熱を続け、ベンゼンと水を共沸させて留出させた。ベンゼンがほぼ完全に留出すると粉末が析出した。反応液を濾過して得た白色粉末にアセトンを加えて2 H r 加熱還流したのち熱濾過した。この処理を2回繰り返した。この後乾燥して以下の実施例に使用した。

【0025】実施例1

1, 3-2, 4-ジベンジリデンソルビトール100重量部、およびソルビン酸カリウム15重量部をボールミル中、室温で3時間混合して、試料を調整した。

【0026】実施例2

1, 3-2, 4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール50重量部、ソルビン酸カリウム1重量部、メタノール80重量部をフラスコに装入し、室温で2時間混合したのち、減圧下にメタノールを除去した。フラスコから取り出したのち、さらに乾燥して試料を調整した。

【0027】実施例3

1, 3-2, 4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール100重量部、ソルビン酸0.2重量部、メタノール120重量部をフラスコに装入し、室温で4時間混合したのち、減圧下にメタノールを除去した。フラスコから取り出したのち、さらに乾燥して試料を調整した。

【0028】実施例4

実施例2においてソルビン酸カリウム1重量部のかわりにソルビン酸1.5重量部およびソルビン酸カリウム1.5重量部をもちいて、同様の方法により試料を調整した。

【0029】比較例1～3

実施例1～3においてソルビン酸カリウムまたはソルビ

ン酸の添加の処理を施さないジベンジリデンソルビトール類を調製した。

【0030】比較例4

実施例2において、ソルビン酸カリウム0.005重量部を使用して試料を調整した。

【0031】比較例5

実施例1において、ソルビン酸カリウムにかえてステアリン酸を22重量部使用して試料を調整した。

【0032】比較例6

前記合成例に従って合成された、1, 3-2, 4-ジベンジリデンソルビトールに、特開昭60-32791の実施例記載に従ってヒドロキシルアミン塩酸塩処理を行った。

【0033】即ち、フラスコにヒドロキシルアミン塩酸塩0.5重量部を少量の水に溶かし、これに炭酸ナトリウム0.6重量部を加えて中和した。これにメタノール500重量部を加えてよくかきまぜた後、1, 3-2, 4-ジベンジリデンソルビトール50重量部を加え、乳状ないしクリーム状によく分散するようにかきまぜた。

【0034】これを65℃の湯浴上でかきまぜながら2時間加温した後、水1000重量部を加えて、これを濾過し、水で2回洗浄した。得られたケーキを85℃乾燥器中で6時間乾燥した。

【0035】安定性試験：上記試料を使用して行った安定性試験の結果を表1に示す。

【0036】安定性試験は、試料を温度25～30℃、湿度50～60%RHの室内に1ヶ月間保管したのち、ベンズアルデヒド類の含有量を液体クロマトグラフにより分析した。

【0037】

【表1】

表 1

	ベンズアルデヒド類含有量 (p p m)	
	テスト前	テスト後
実施例 1	1 1	1 1
" 2	1 2	1 3
" 3	8	1 0
" 4	1 2	1 2
比較例 1	1 1	4 5
" 2	1 2	5 0
" 3	8	4 2
" 4	1 2	3 0
" 5	1 1	2 8
" 6	8	3 0

【0038】

【発明の効果】ソルビン酸および／またはソルビン酸カリウムを特定量添加した組成物は、1ヶ月間の保管にお

いても、ベンズアルデヒド類の生成を顕著に抑制することが明らかである。